



DEUTSCHES
PATENTAMT

21 Aktenzeichen: P 34 24 777.7
22 Anmeldetag: 5. 7. 84
43 Offenlegungstag: 17. 1. 85

23. Mai 1985
PCT/EP 00/009

DE 3424777 A1

30 Unionspriorität: 32 33 31
08.07.83 JP P58-125164 29.10.83 JP P58-203546
71 Anmelder:
Kyushu Refractories Co., Ltd., Bizen, Okayama, JP
74 Vertreter:
Deufel, P., Dipl.-Chem.Dipl.-Wirtsch.-Ing.Dr.rer.nat;
Schön, A., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Hertel, W.,
Dipl.-Phys.; Lewald, D., Dipl.-Ing.; Otto, D., Dipl.-Ing.
Dr.-Ing., Pat.-Anw., 8000 München

72 Erfinder:
Watanabe, Akira, Okayama, JP; Takeuchi,
Yoshimitsu; Kihara, Seiji, Bizen, Okayama, JP

54 Künstliche Zahnmaterialien

Die Erfindung betrifft Zahnmaterialien auf der Basis von Calciumphosphat-Glaskeramikmaterialien mit einer Farbtönung, die derjenigen von natürlichen Zähnen weitgehendst ähnlich ist. In diesen Zahnmaterialien auf der Basis von Calciumphosphatmaterialien sind ein, zwei oder mehrere Verbindungstyp(en) als Färbekomponenten enthalten, ausgewählt aus Oxiden von Eisen, Mangan, Cer, Titan, Nickel, Zink, Kobalt, Wolfram, Chrom und Vanadium. Erforderlichenfalls liegen Al_2O_3 und/oder SiO_2 als Färbemittel in dem Material vor. Zur Verbesserung der Festigkeit und Zähigkeit der Calciumphosphat-Glaskeramikmaterialien werden Oxide der Seltenen Erden zugesetzt. Die erfindungsgemäßen Calciumphosphat-Glaskeramikmaterialien bestehen aus den gleichen Komponenten wie natürliche Zähne. Ferner ist es möglich, ihre Farbtönung genau an die Farbtönung eines jeden einzelnen Zahnes anzupassen. Außerdem werden die Färbekomponenten in Calciumphosphatkristalle eingebaut, so daß sie während der Verwendung nicht ausgelaugt werden. Die Festigkeit und die Zähigkeit dieser Materialien ist im Vergleich zu herkömmlichen Calciumphosphatmaterialien wesentlich verbessert, so daß diese Materialien ideal als Zahnmaterialien sind.

DE 3424777 A1

Dr. Müller-Boré und Partner · POB 26 02 47 · D-8000 München 26

Dr. W. Müller-Boré †

Dr. Paul Deufel

Dipl.-Chem., Dipl.-Wirtsch.-Ing.

Dr. Alfred Schön

Dipl.-Chem.

Werner Hertel

Dipl.-Phys.

Dietrich Lewald

Dipl.-Ing.

Dr.-Ing. Dieter Otto

Dipl.-Ing.

Brit. Chartered Patent Agent

B. David P. Wetters

M. A. (Oxon) Ch. Chem. M. R. S. C.

K 1699 S/sm

KYUSHU REFRACTORIES CO., LTD.

1175, Urami^{be}, Bizen-shi, Okayama, Japan

Künstliche Zahnmaterialien

Patentansprüche

1. Künstliche Zahnmaterialien mit ästhetischem Aussehen auf der Grundlage von Calciumphosphat-Glaskeramikmaterialien aus einem Calciumphosphatmaterial, wobei das Atomverhältnis von Calcium zu Phosphor (Ca/P) 0,35-
5 1,7 beträgt, und eine Färbekomponente in dem Calciumphosphatmaterial aus einem oder zwei oder mehr Typen von Verbindungen, ausgewählt aus der Gruppe, die aus Oxiden von Fe, Mn, Ca, Ti, Ni, Zn, Co, W, Cr und V besteht.
10
2. Zahnmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an der Färbekomponente 0,01 bis 15

- 1 Gew.-%, bezogen auf 100 Gew.-% des Calciumphosphatmaterials, beträgt.
3. Zahnmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 2, da-
5 durch gekennzeichnet, daß als Färbehilfsmittel Al_2O_3 und/oder SiO_2 in dem Calciumphosphatmaterial vorliegen.
4. Zahnmaterial nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet,
10 daß der Gehalt der Färbekomponente 0,01 - 15 Gew.-%, bezogen auf 100 Gew.-% des Calciumphosphatmaterials, beträgt.
5. Zahnmaterial nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet,
15 daß der Gehalt an Färbehilfsmittel weniger als 10 Gew.-%, bezogen auf 100 Gew.-% des Calciumphosphatmaterials, beträgt.
6. Zahnmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch
20 gekennzeichnet, daß es außerdem Oxide von Seltenen Erden und erforderlichenfalls Al_2O_3 und/oder SiO_2 als Färbehilfsmittel enthält.
7. Zahnmaterial nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet,
25 daß der Gehalt der Färbekomponente 0,1 - 15 Gew.-%, bezogen auf 100 Gew.-% des Calciumphosphatmaterials, beträgt.
8. Zahnmaterial nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet,
30 daß als Oxide von Seltenen Erden eines oder mehrere der Oxide von Y, La und Ce vorliegen.
9. Zahnmaterial nach Anspruch 6 oder 8, dadurch gekenn-
35 zeichnet, daß der Gehalt an den Oxiden der Seltenen Erden 0,05 - 10 Gew.-%, bezogen auf 100 Gew.-% des Calciumphosphatmaterials, beträgt.

- 1 10. Zahnmaterial nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet,
daß der Gehalt an dem Färbehilfsmittel weniger als
10 Gew.-%, bezogen auf 100 Gew.-% des Calciumphosphat-
materials, beträgt.

5

10

15

20

25

30

35

1

Künstliche Zahnmaterialien

Die Erfindung betrifft Zahnmaterialien auf der Basis von Calciumphosphat-Glaskeramikmaterialien mit einem Farbton, der demjenigen von natürlichen Zähnen entspricht oder weitgehend ähnlich ist. Die erfindungsgemäßen Zahnmaterialien sind solche Materialien, die für Kroneneinlagen, Brücken etc. (nachfolgend als Zahnkronen bezeichnet) sowie künstliche Zähne, wobei Zahnwurzeln, Implantate etc. (nachfolgend als Zahnwurzeln bezeichnet) mit den Zahnkronen kombiniert werden, verwendet werden.

Materialien, die in herkömmlicher Weise für die Wiederherstellung von Zahnkronen, Zahnwurzeln etc. verwendet werden, bestehen aus Metallen und Kunststoffen. Diese Materialien haben jedoch folgende Nachteile. Zunächst besitzen sie eine sehr schlechte Affinität gegenüber dem lebenden Körper, wobei eine derartige Affinität eines der wichtigsten Merkmale eines medizinischen Materials ist. Außerdem werden je nach ihren Verwendungsbedingungen Metalle oder Kunststoffe ausgelaugt, was schädliche Wirkungen gegenüber dem lebenden Körper bedingt. Zur Lösung dieser Probleme wurden Versuche unternommen, keramische Materialien, wie Aluminiumoxid, als vorstehend erwähnte Zahnmaterialien einzusetzen. Diese keramischen Materialien sind jedoch gegenüber den vorstehend erwähnten nur insofern besser, als sie keine schädlichen Einflüsse gegenüber dem lebenden Körper ausüben, wobei sie jedoch auch eine geringe Affinität zu dem lebenden Körper besitzen.

30

Als Materialien, die frei von den vorstehend erwähnten Nachteilen der verschiedenen Materialtypen sind, werden Calciumphosphat-Glaskeramikmaterialien eingesetzt. Diese Calciumphosphat-Glaskeramikmaterialien sind ideal als Zahnmaterialien im Hinblick auf ihre nachfolgend erwähnten

35

1 Eigenschaften.

- 5 (1) Wie natürliche Zähne bestehen diese Materialien hauptsächlich aus Phosphor und Calcium und besitzen daher eine gute Affinität zu dem Zahnfleischgewebe.
- 10 (2) Durch Kristallisation wird ihre Festigkeit verbessert. Darüber hinaus ist ihre Härte praktisch die gleiche wie diejenige von natürlichen Zähnen. Daher ist der Abrieb beim Kauen gering.
- 15 (3) Während der Verwendung erfolgt keine Auslaugung von Materialkomponenten aufgrund von Speichel, Nahrungsmitteln etc. Sollte dennoch eine derartige Auslaugung erfolgen, dann beeinflussen die ausgelaugten Materialkomponenten nicht den menschlichen Körper, da sie mit den Komponenten von natürlichen Zähnen identisch sind.
- 20 (4) Ihre Schmelzpunkte sind denen von metallischen Materialien ähnlich, so daß sie nach dem Wachsverfahren vergossen werden können.

25 Die Nachteile dieser an sich ausgezeichneten Calciumphosphat-Glaskeramikmaterialien bestehen darin, daß sie einen weißlichen Farbton und ein schlechtes ästhetisches Aussehen besitzen, das auf dem Unterschied in dem Farbton gegenüber dem Farbton von natürlichen Zähnen beruht.

30 Zur Verbesserung des ästhetischen Aussehens von metallischen Materialien werden Beschichtungsverfahren angewendet. Diese Beschichtungsverfahren bestehen aus dem Harzbeschichtungsverfahren, wobei eine Beschichtung mit einem Hauptacrylharz durchgeführt wird, und dem Porzellanbeschichtungsverfahren, wobei durch Brennen unter Einsatz von keramischen Materialien ein Überzug aufgebracht wird.

35

1 Alle diese Verfahren sind jedoch dann nachteilig, wenn
der ganze Teil einer künstlichen Zahnkrone aus Harz oder
Porzellan hergestellt wird. Bei der Porzellanbeschichtung
muß dann, wenn ein besonderer ästhetischer Effekt erfor-
5 derlich ist, das Beschichten und Brennen für drei Schich-
ten wiederholt werden, und zwar zur Erzielung einer un-
durchsichtigen Schicht, einer Dentinschicht und einer
Schmelzschicht. Daher ist der Zeit- und Kostenaufwand für
dieses Verfahren beträchtlich.

10 Es ist daher vorzuziehen, die Ausgangsmaterialien selbst
durch Zugabe von Färbemitteln zu diesen Materialien zu
färben. Die Zugabe von Pigmenten ist jedoch insofern
problematisch, als derartige Pigmente den lebenden Körper
15 beim allmählichen Auslaugen während des Einsatzes von
künstlichen Zähnen, in denen sie enthalten sind, in nach-
teiliger Weise beeinflussen können.

20 Calciumphosphatsysteme besaßen bisher den Nachteil eines
geringen Festigkeitsgrades und einer Neigung zum leichten
Zerbrechen (Brüchigkeit). Wird Calciumphosphatglas kristal-
lisiert, dann wird es fester als Glas und auch die Brü-
chigkeit des Glases läßt sich herabsetzen, so daß die vor-
stehenden Schwierigkeiten in beträchtlichem Umfange gemin-
25 dert werden können. Dennoch treten im Falle einer Verwen-
dung von Glasphosphatkristallen als Zahnmaterialien Fäl-
le auf, in denen eine weitere Verbesserung der Festigkeit
erforderlich. Insbesondere ist die Zähigkeit noch nicht
ausreichend, obwohl sie im Vergleich zu Glas durch die
30 Kristallisation merklich verbessert wird.

Die Erfindung hat sich die Aufgabe gestellt, Zahnmaterialien auf der Grundlage von Calciumphosphat-Glaskeramikma-
terialien zu schaffen, die ein hervorragendes ästhetisches
35 Aussehen besitzen und daher ideal zur Herstellung von

- 1 künstlichen Zähnen sind. Damit diese Materialien ästhetisch
sind, müssen sie eine Farbtönung sowie eine Transparenz
besitzen, die weitgehend der Farbtönung und der Transparenz
von natürlichen Zähnen ähnlich ist und diesen Kriterien
5 sehr nahe kommt, wobei sich diese Parameter während der
Herstellung derartiger Materialien leicht beeinflussen
lassen müssen. Ferner sollen die erfindungsgemäßen Zahn-
materialien eine hohe Festigkeit und Zähigkeit besitzen.
- 10 Diese Aufgabe wird durch die Erfindung durch ein Zahnma-
terial gemäß Patentanspruch 1 gelöst.

Demgemäß werden in einem Calciumphosphatausgangsmaterial
Farbkomponenten eingebracht. In einigen Fällen können zu-
15 sätzlich zu diesen Färbekomponenten Färbehilfsmittel zuge-
setzt werden. Dann werden die Mischungen zur Gewinnung
von geschmolzenen Gläsern verarbeitet. Diese Gläser werden
zur Gewinnung von Zahnkronen, Teilen aus Zahnkronen und
Zahnwurzeln etc. vergossen. Anschließend werden die ver-
20 gossenen Produkte kristallisiert. Zu diesem Zeitpunkt wird
der natürliche Farbton von natürlichen Zähnen erhalten.
Ferner werden in die Ausgangsmaterialien Verbindungen der
Seltenen Erden eingebracht, um eine weitere Verbesserung
der Festigkeit sowie der Zähigkeit der Calciumphosphat-
25 Glaskeramikmaterialien zu erzielen.

Erfindungsgemäß wird die Farbtönung von natürlichen Zähnen
nicht durch die Farbe der Färbemittel erzielt, sondern
durch die Reaktion zwischen den Färbemitteln und den Kom-
30 ponenten der Calciumphosphate, die als Ausgangsmaterialien
eingesetzt werden. Daher wird der gewünschte Farbton nur
dann erreicht, nachdem das Vermischen, das Schmelzen, das
Gießen und das Kristallisieren durchgeführt worden sind.
Ferner besitzen die erfindungsgemäßen Zahnmaterialien nicht
35 nur den Farbton von natürlichen Zähnen, sondern auch deren
Transparenz. Durch Steuerung der Bedingungen, wie der je-
weiligen Kombinationen, des Mischverhältnisses der Färbe-

1 komponenten untereinander, des Verhältnisses der Färbe-
komponente zu den Ausgangsmaterialien läßt sich der er-
zielbare Farbton genau einstellen. Daher können die er-
findungsgemäßen Zahnmaterialien dem Farbton eines jeden
5 einzelnen Zahns sowie dem Farbton von Zähnen an verschie-
denen Positionen, beispielsweise dem Farbton von Vorder-
zähnen oder Backenzähnen, angepaßt werden.

10 Zur Verbesserung der Festigkeit und der Zähigkeit der
Calciumphosphat-Glaskeramikmaterialien werden Verbindungen
der Seltenen Erden dem Glas vor der Kristallisation zuge-
setzt. Die zugesetzten Verbindungen der Seltenen Erden
werden dadurch dispergiert, daß sie während der Vitrifi-
kation des Calciumphosphatmaterials Oxide werden. Werden
15 die Calciumphosphatgläser kristallisiert, dann wirken
diese Oxide der Seltenen Erden zur Beschleunigung der
Bildung einer großen Anzahl von Kristallkeimen an der
Grenzfläche zu den Gläsern und hemmen das Wachstum der
Kristallkörner. Dies bedingt, daß das Calciumphosphat-
20 glas zu Aggregaten mit kleinen Kristallkörner kristalli-
siert. Auf diese Weise werden die Festigkeit und die Zähig-
keit merklich verbessert. Die Verbesserung der Festigkeit
und Zähigkeit von Calciumphosphat-Glaskeramikmaterialien
durch Zugabe von Oxiden der Seltenen Erden gemäß vorlie-
25 gender Erfindung wird auch dann erzielt, wenn Färbekompo-
nenten und Färbehilfsmittel zugesetzt werden.

30 Die Erfindung wird nachfolgend unter Bezugnahme auf Zahn-
materialien beschrieben, die unter Einsatz von Calcium-
phosphat-Glaskeramikmaterialien erhalten worden sind.

35 Die Grundausgangsmaterialien des Calciumphosphatsystems,
das erfindungsgemäß verwendet wird, sind Verbindungen,
die Calcium enthalten und CaO durch Calcinieren erzeugen,
sowie Verbindungen, die Phosphor enthalten und ebenfalls

1 Oxide von Phosphor beim Calcinieren liefern, wie P_2O_5 .
Als Calcium enthaltende Verbindungen können Calciumoxid,
Calciumhydroxid, Calciumcarbonat, Calciumhydrogencarbonat,
5 basisches Calciumcarbonat etc. sowie Calciumsalze von or-
ganischen Säuren, wie Calciumoxalat, Calciumacetat etc.,
verwendet werden. Als Phosphor enthaltende Verbindungen
können beispielsweise Orthophosphorsäure, Meta-
phosphorsäure sowie Polyphosphorsäuren, wie Pyrophosphor-
säure, Triphosphorsäure, Trimetaphosphorsäure, Tetrame-
10 taphosphorsäure, oder Ammoniumsalze dieser Phosphorsäu-
ren etc. verwendet werden. Auch Calciumsalze von Phosphor-
säuren, wie Calciumhydrogenphosphat, Calciumdihydrogen-
phosphat, Calciumphosphat, Calciumpyrophosphat, Calcium-
polyphosphat, sowie verschiedene Apatite, können als ein-
15 zeln e Verbindung oder in Mischung mit anderen Calcium ent-
haltenden Verbindungen oder Phosphor enthaltenden Verbin-
dungen eingesetzt werden.

Das Verhältnis der Calcium enthaltenden Verbindungen zu
20 den Phosphor enthaltenden Verbindungen beträgt 0,35 bis
1,7 und vorzugsweise 0,45 bis 0,7 bezüglich des Atomver-
hältnisses von Calcium zu Phosphor (Ca/P) in diesen Ver-
bindungen. Übersteigt das vorstehend erwähnte Atomverhält-
nis den Wert von 1,7, dann wird der Schmelzpunkt extrem
25 hoch und auch die Vitrifikation läuft nicht mehr ab. Dem-
gemäß tritt während des Abkühlens eine Devitrifikation
auf. Tritt eine derartige Devitrifikation auf, dann tre-
ten grobe Kristallkörner in dem Calciumphosphat in der
Struktur auf, was eine merklich verschlechterte Brüchig-
30 keit sowie eine verminderte Zähigkeit bedingt. Wird an-
dererseits das Atomverhältnis auf Werte unterhalb 0,35
herabgesetzt, dann wird zwar der Schmelzpunkt erniedrigt
und die Vitrifikation erleichtert, die nachfolgend be-
schriebene Kristallisation wird jedoch verzögert, was eine
35 chemische Instabilität bedingt, die durch die Freisetzung

1 von Phosphorsäure verursacht wird.

Die erfindungsgemäßen Zahnmaterialien zeichnen sich da-
durch aus, daß in die vorstehend erwähnten Ausgangsmate-
5 rialien eine, zwei oder mehrere Komponenten, vorzugsweise
zwei bis drei Komponenten, als Färbekomponenten einge-
mischt werden, die aus den nachfolgend angegebenen Ver-
bindungen ausgewählt werden. Diese Verbindungen sind sol-
che, die Eisen, Mangan, Cer, Titan, Nickel, Zink, Kobalt,
10 Wolfram, Chrom und Vanadium enthalten und als Färbemittel
für die vorstehend erwähnten Ausgangsmaterialien einge-
setzt werden. Sie werden während des Schmelzverfahrens,
auf das nachfolgend näher eingegangen wird, in Oxide um-
gewandelt. Diese Verbindungen sind beispielsweise Oxide,
15 Acetate, Sulfide, Nitrate, Carbonate und Ammoniumsalze
der vorstehend erwähnten Metalle.

Die gewünschten Farbtönungen lassen sich durch Vermischen
einer, zwei oder mehrerer Komponenten dieser Färbekompo-
20 nenten in einem spezifischen Verhältnis erzielen. Werden
als Färbekomponenten zwei oder mehrere verwendet, dann
richtet sich die Farbtönung nach der Kombination und dem
Zusammensetzungsverhältnis der Komponenten. Wie in dem
vorstehend erwähnten Falle schwankt die Schattierung
25 (Dunkelheit) der Farbe in Abhängigkeit von dem Zusatzver-
hältnis der Gesamtmenge der Färbekomponenten. Die Tabel-
le 1 zeigt die bevorzugten Kombinationen und Zusammen-
setzungsverhältnisse der Färbekomponenten beim Zusatz von
zwei und drei Färbekomponenten.

30

35

Tabelle 1

1

5

10

15

	Komponentensystem	Zusammensetzungsverhältnis
Binäres System	Fe-Ni	Fe 0,3-0,6; Ni 0,4-0,7
	Ti-Ni	Ti 0,5-0,8; Ni 0,2-0,5
	Mn-Ni	Mn 0,5-0,9; Ni 0,1-0,5
	Fe-Mn	Fe 0,15-0,6, Mn 0,4-0,85
	Fe-W	Fe 0,15-0,6, W 0,4-0,85
	Ce-Ti	Ce 0,2 -0,8; Ti 0,2-0,8
Ternäres System	Fe-Mn-Ni	Fe 0,2-0,4; Mn 0,2-0,6; Ni 0,2-0,4
	Fe-Mn-W	Fe 0,2-0,4; Mn 0,2-0,5; W 0,2-0,4
	Ce-Ti-Ni	Ce 0,2-0,5; Ti 0,2-0,7; Ni 0,1-0,3
	Fe-Ce-Ni	Fe 0,2-0,6; Ce 0,2-0,4; Ni 0,2-0,4

Bemerkungen:

20

Das Zusammensetzungsverhältnis wird durch das Gewichtsverhältnis nach der Umwandlung in Oxide (in Oxidäquivalent) zum Ausdruck gebracht.

(Gesamtmenge der Färbekomponente = 1)

25

30

35

Die Gesamtmenge der zugesetzten Färbekomponente beträgt 0,01 bis 15 Gew.-Teile und vorzugsweise 0,3 bis 5 Gew.-Teile, bezogen auf 100 Gew.-Teile des Calciumphosphat-
ausgangsmaterials, wobei die Berechnung auf der Grundlage der Oxide erfolgt. Liegt die zugesetzte Menge unterhalb 0,01 Gew.-%, dann ist die Färbung unzureichend und die Farbe wird durch die weiße Farbe des Calciumphosphat-Glaskeramikmaterials überdeckt. Übersteigt sie andererseits 15 Gew.-%, dann wird nicht nur die Farbe nach der

- 1 Kristallisation zu dunkel, sondern auch der Schmelzpunkt der Mischung wird zu hoch und die Viskosität der Schmelze nimmt zu, so daß sie schwierig zu vergießen ist.
- 5 Wie vorstehend erwähnt, liefern die erfindungsgemäßen Zahnmaterialien auf der Basis von Calciumphosphat-Glas-keramikmaterialien eine Farbtönung, die derjenigen von natürlichen Zähnen ähnlich ist, und zwar durch die Zugabe der Färbekomponenten. Ferner kann durch die weitere Zugabe von Al_2O_3 und/oder SiO_2 das ästhetische Aussehen zusätzlich verbessert werden. Eine derartige Zugabe kann man zusätzlich zu den Oxiden, Hydroxiden, Hydroxycarbonaten, Carbonaten, Nitraten, Ammoniumsalzen etc., die während des Schmelzverfahrens Oxide werden, verwenden. Diese Komponenten wirken dahingehend, die Farbeinstellung zum Zeitpunkt der Färbung durch Umsetzung der Färbekomponenten mit den Calciumphosphatkomponenten, die das Ausgangsmaterial bilden, zu erleichtern. Die Menge derartiger zugesetzter Hilfskomponenten beträgt 10 Gew.-% oder weniger und vorzugsweise 1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf 100 Gew.-% des Calciumphosphats als Ausgangsmaterial, und zwar auf der Grundlage der Oxide, in welche diese Komponenten umgewandelt werden. Beträgt die Menge mehr als 10 Gew.-%, dann ist das Ergebnis deshalb unbefriedigend, weil die Viskosität der Schmelze zunimmt und sich das Gießen schwierig gestaltet.

Die Oxide von Seltenen Erden, die zur Verbesserung der Festigkeit und Zähigkeit der kristallinen Calciumphosphatgläser zugesetzt werden, werden in Mengen von 0,05 bis 10 Gew.-%, bezogen auf 100 Gew.-% der Calciumphosphatmaterialien, zugegeben. Sie werden in Form von Oxiden sowie von Carbonaten, Hydroxiden, Nitraten etc. zugesetzt. Diese Seltenen Erden werden durch Einmischen eines, zwei oder mehrerer Typen verwendet, wobei es

- 1 zweckmäßig ist, wenn Yttrium (Y), Lanthan (La) oder Cer (Ce) in den einzumischenden Seltenen Erden enthalten sind.
- 5 Ein Beispiel für ein Verfahren zur Herstellung von Zahnmaterialien auf der Basis von Calciumphosphat-Glaskeramikmaterialien gemäß vorliegender Erfindung wird nachfolgend angegeben.
- 10 Die Calciumverbindung, die Phosphat enthaltende Verbindung und die Färbekomponente werden jeweils abgewogen und gründlich vermischt. Erforderlichenfalls werden ein Färbemittel und eine Verbindung einer Seltenen Erde ebenfalls abgewogen und zusammen mit den vorstehenden
- 15 Komponenten vermischt. Liegen diese Komponenten in festem Zustand vor, dann werden sie vor dem Vermischen pulverisiert. Die auf diese Weise erhaltene Mischung der Ausgangsmaterialien wird in ein geeignetes Gefäß eingebracht und durch Erhitzen auf mehr als 900°C und vorzugsweise 1000
- 20 bis 1600°C geschmolzen. Als Schmelzgefäß kann jedes Gefäß aus einem Material verwendet werden, das nicht durch die Schmelze erheblich beschädigt (erodiert) wird. Platin ist am zweckmäßigsten, infolge seines hohen Preises können auch Gefäße aus Aluminiumoxid oder Zirkonoxid verwendet werden, wobei jedoch derartige Gefäße an ihrer Oberfläche leicht erodiert werden. Die Schmelztemperatur schwankt mit dem Verhältnis der Ausgangsmaterialien. Wird der vorstehend erwähnte Temperaturbereich eingehalten, dann kann die Viskosität der Schmelze ausreichend niedrig
- 25 und optimal zum Vergießen gehalten werden. Steigt die Schmelztemperatur an und überschreitet insbesondere 1700°C , dann beginnt die Phosphorkomponente zu verdampfen und die Zusammensetzung nimmt allmählich einen zu hohen Gehalt an Calcium an, während der Schmelzpunkt allmählich nach oben
- 30 wandert. Daher ist in dieser Beziehung vorsichtig zu verfahren. Die vorstehend erwähnte Schmelze wird zu einem
- 35

- 1 glasartigen Zustand abgekühlt. Zum Abkühlen kann jede
Methode angewendet werden.

Das auf diese Weise erhaltene glasartige Material wird
5 durch ein Zentrifugalgießverfahren, Druckgießverfahren,
Vakuum-Druck-Gießverfahren etc. unter Verwendung von ver-
lorenen Wachsformen verformt oder zu den jeweiligen For-
men durch Druckverformung nach einer Pulverisation zu
feinen Körnern verarbeitet.

- 10 Wendet man das Gießverfahren an, dann liegt die Schmelz-
temperatur oberhalb 900°C , vorzugsweise bei 1000 bis 1600
 $^{\circ}\text{C}$. Das Verfahren unter Verwendung verlorener Wachsformen
ist die Methode, die für metallische Materialien angewen-
15 det wird. Werden Calciumphosphate erfindungsgemäß mit
einem Verhältnis Ca/P von 0,35 bis 1,7 verwendet, dann
sind ihre Schmelzpunkte und Viskositäten praktisch die
gleichen von metallischen Materialien. Daher können sie
nach dem Verfahren der verlorenen Wachsformen vergossen
20 werden.

- Da die auf diese Weise erhaltenen Zahnkronen etc. in einem
glasartigen Zustand vorliegen, werden sie zur Durchfüh-
rung einer Kristallisation weiterverarbeitet. Zu diesem
25 Zweck werden sie in einer geeigneten Heizvorrichtung,
wie in einem elektrischen Ofen, erhitzt. Die Heizgeschwin-
digkeit beträgt 50 bis $400^{\circ}\text{C}/\text{h}$, die Heiztemperatur 500 bis
 900°C und die Heizdauer 0,5 bis 100 h. Durch dieses Kri-
stallisationsverfahren wird die Farbkomponente, die mit
30 der Calciumphosphatkomponente reagiert, in die Kristal-
le eingebracht und stabilisiert. Gleichzeitig liefert sie
die Farbtönung, die nahe derjenigen eines natürlichen Zah-
nes kommt.

- 35 Die Zahnmaterialien auf der Basis von Calciumphosphat-Glas-

1 keramikmaterialien gemäß vorliegender Erfindung besitzen gegenüber herkömmlichen Zahnmaterialien folgende charakteristische Merkmale:

5 1. Es handelt sich um Calciumphosphatmaterialien, die ideal als Zahnmaterialien sind, da ihre Komponenten und Eigenschaften ähnlich sind denjenigen von natürlichen Zähnen, wobei ihre Farbtönung ungefähr derjenigen von natürlichen Zähnen entspricht, so daß sie in ästhetischer Hinsicht zufriedenstellend sind.

2. Die Farbtönung kann durch Steuerung des Typs und der Menge der Färbekomponenten variiert werden, und es ist möglich, die jeweils passende Farbe zu erzielen.

15 3. Die Färbekomponenten reagieren mit den Ausgangsmaterialien. Die Färbung wird als Ergebnis dieser Reaktion erzielt und gleichzeitig werden die Färbekomponenten unlöslich. Darüber hinaus werden die Färbekomponenten in die Kristalle eingebaut. Daher ist es absolut nicht möglich, diese Färbekomponenten auszulaugen.

25 4. Für die Zugabe der Färbekomponenten in die Ausgangsmaterialien wird genau das herkömmliche Verfahren verwendet. Auf diese Weise ist die Verwendung von komplizierten Färbeverfahren, wie zum Beschichten von Porzellan, nicht mehr erforderlich.

30 5. Durch weitere Zugabe der Färbehilfsmittel kann das ästhetische Aussehen noch weiter verbessert werden.

6. Sind Oxide der Seltenen Erden in dem Material enthalten, dann werden die Festigkeit und die Zähigkeit verbessert.

1 Die Erfindung wird anhand der folgenden Ausführungs-
formen näher erläutert.

5 Ausführungsform 1

Feine Teilchen aus Calciumcarbonat und Phosphorsäure
werden in der Weise ausgewogen, daß das Atomverhältnis
von Calcium zu Phosphor (Ca/P) 1,0 beträgt. Als Färbe-
komponenten werden 1,0 Gew.-% eines gemischten Pulvers
aus CeO_2 (40 Gew.-%), TiO_2 (40 Gew.-%) und NiO (20
Gew.-%) zugesetzt. Die auf diese Weise erhaltene Mi-
schung wird in einen Platintiegel gegeben und auf
1250°C in einem elektrischen Ofen zum Schmelzen er-
hitzt, wobei diese Temperatur 2 h aufrechterhalten wird.
Das geschmolzene Material wird in ein Aluminiumoxid-
schiffchen vergossen und abgekühlt. Die Probe besteht
zu diesem Zeitpunkt aus einem gelblich-braunen Glas.
Dieses Glas wird erneut in den elektrischen Ofen einge-
bracht und auf 620°C mit einer Heizgeschwindigkeit von
100°C/h zur Beendigung seiner Kristallisation erhitzt.
Der Farbton nach der Kristallisation ist leicht gräu-
lich-elfenbeinfarben und ähnelt weitgehend dem Farb-
ton von natürlichen Zähnen. Die Vickers-Härte des kri-
stallisierten Glases beträgt mehr als 432 kg/mm².

Vergleichsausführungsform 1

30 Kristallisiertes Glas wird nach der gleichen Methode
wie in der Ausführungsform 1 erhalten, mit der Ausnahme,
daß keine Färbekomponenten zugesetzt werden. Das auf die-
se Weise erhaltene Produkt besitzt eine weiße Farbe und
zeigt nicht den hellgelben Farbton von natürlichen Zäh-
nen. Die Vickers-Härte beträgt 420 kg/mm².

1 Vergleichsausführungsform 2

5 In ein Calciumsilikatglaspulver werden die gleichen Komponenten wie im Falle der Ausführungsform 1 in den gleichen Mengen eingebracht und die Mischung wird nach dem Schmelzen zur Kristallisation verarbeitet. Die Mischung kristallisiert jedoch nicht und ihre Farbe ist leicht blau.

10

Ausführungsform 2

15 Calciumcarbonat und Phosphorsäure werden derart ausgewogen, daß ein Ca/P-Atomverhältnis von 1,0 eingestellt wird. Als Färbekomponente wird ein gemischtes Pulver in einer Menge von 1,0 Gew.-% zugesetzt, das 30 Gew.-% Fe_2O_3 , 40 Gew.-% MnO_2 und 30 Gew.-% NiO enthält. Als Färbehilfsmittel werden 1,0 Gew.-% Al_2O_3 und 3,0 Gew.-% SiO_2 zugesetzt. Dann wird die Mischung all dieser Komponenten aufgeschmolzen, vergossen und unter den gleichen Bedingungen wie im Falle der Ausführungsform 1 kristallisiert. Der Farbton nach der Kristallisation ist leicht elfenbeinfarben. Wird das Zusammensetzungsverhältnis der Färbekomponenten auf 40 Gew.-% Fe_2O_3 , 25 34 Gew.-% MnO_2 und 29 Gew.-% NiO abgeändert, dann schlägt die Farbe in Elfenbein mit stärkerem Gelbton um. Wird das Verhältnis weiterhin auf 26 Gew.-% Fe_2O_3 , 34 Gew.-% MnO_2 und 40 Gew.-% NiO abgeändert, dann wird ein Produkt mit einer stärkeren Hautfarbe erhalten. In 30 beiden Fällen beträgt die Vickers-Härte 400 bis 432 kg/mm^2 .

35 Wie vorstehend erwähnt, bedingt die Zugabe der Färbekomponenten und die anschließende Verarbeitung unter Kristallisation, daß die erfindungsgemäß erhaltenen

1 Produkte ausgehend von der weißen Farbe von Calciumphos-
phat-Glaskeramikmaterialien eine Elfenbeinfarbe annehmen
(Vergleichsausführungsform 1). Auf diese Weise können
5 Produkte mit einem Farbton erhalten werden, der weitge-
hendst demjenigen von natürlichen Zähnen ähnlich ist, wo-
bei die physikalischen Eigenschaften, wie die Härte, eben-
falls denjenigen von natürlichen Zähnen ähneln. Es konnte
ferner gezeigt werden, daß die Farbe der Produkte gemäß
10 vorliegender Erfindung auf die den Calciumphosphatausgangs-
materialien eigene Färbung zurückgeht und nicht die Farbe
ist, welche auf die direkte Färbung der Färbekomponenten
zurückzuführen ist (Vergleichsausführungsform 2). Ferner
kann die Farbe derartiger Produkte exakt eingestellt wer-
den, wie der Ausführungsform 2 zu entnehmen ist.

15

Ausführungsform 3

Calciumcarbonat und Phosphorsäure werden in der Weise
20 ausgewogen, daß ein Atomverhältnis Ca/P von 0,55 einge-
stellt wird, worauf sie vermischt werden. In 100 Gew.-Tei-
le der vorstehend erwähnten Mischung (gemessen durch Um-
wandlung in Calciumphosphat) werden 0,6 Gew.-Teile eines
gemischten Pulvers aus 40 Gew.-% CeO_2 , 40 Gew.-% TiO_2 und
25 20 Gew.-% NiO zusammen mit 0,3 Gew.-Teilen SiO_2 gegeben.
Ferner wird Yttriumnitrat in einer Menge von 1,3 Gew.-Tei-
len, ausgedrückt als Y_2O_3 (d. h. in Y_2O_3 -Äquivalenten)
der vorstehenden Mischung zugesetzt. Dann wird die Mi-
schung aller Komponenten gründlich verknetet und in einen
30 Platintiegel bei 1300°C während 1 h geschmolzen. Gleich-
zeitig wird die Form mit einer Abmessung von 3 x 4 x 30 mm,
die nach dem Verfahren der verlorenen Wachsform herge-
stellt worden ist, auf 500°C vorerhitzt und in eine Zen-
trifugengießvorrichtung eingesetzt. Dann wird die vorste-
35 hend erwähnte Schmelze in diese Form nach einem Abkühlen

- 1 auf 1100°C eingegossen. Nach dem Abkühlen wird das ver-
gossene Glas aus der Vorrichtung entnommen und durch
Erhitzen auf 680°C mit einer Heizgeschwindigkeit von
300°C/h in einem elektrischen Ofen und Stehenlassen in
5 dem Ofen während 5 h kristallisiert.

Im Mikroskop werden an einer Bruchstelle des vorstehend
erwähnten kristallisierten Produktes nach einem Messen
des Reißmoduls feine Kristalle mit durchschnittlich 0,1 µm
10 festgestellt.

Vergleichsausführungsform 3

- 15 Unter Einsatz von Calciumcarbonat und Phosphorsäure sowie
unter Einhaltung der gleichen Zusammensetzung wie im Fal-
le der Ausführungsform 3 werden Kristallisationsprodukte
unter Einhaltung des in der Ausführungsform 3 beschriebe-
nen Verfahrens hergestellt.

20 Die Tabelle 2 zeigt die Werte des 3-Punkte-Reißmoduls der
gemäß der Ausführungsform 3 sowie der Vergleichsausfüh-
rungsform 3 hergestellten Glaskeramikmaterialien. Die Wer-
te der Bruchzähigkeit werden nach der Methode von Vickers
25 erhalten und dadurch zum Ausdruck gebracht, daß der Wert
der Vergleichsausführungsform 3 mit 1 angenommen wird.

Wie aus der Tabelle 2 ersichtlich ist, wird durch die Zu-
gabe von Oxiden von Seltenden Erden eine merkliche Verbes-
30 serung der Festigkeit sowie der Zähigkeit erzielt. Der
gleiche Effekt tritt auch dann auf, wenn die Färbekomponen-
ten zugesetzt werden.

Tabelle 2

	Ausführungs- form 3	Vergleichsausführungs- form 3
35 Reißmodul (kg/cm ²)	2180	1100
Bruchzähigkeitswert- verhältnis	1,5	1,0